


I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service with sufficient postage as First Class Mail, in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date shown below.

Dated: September 10, 2004 Signature: 

(Michael H. Teschner)

Docket No.: LOREAL 3.0-018
(OA 03095)
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Legrand et al.

Application No.: 10/809,564

Group Art Unit: 1751

Filed: March 25, 2004

Examiner:

For: OXIDIZING COMPOSITION COMPRISING
HYDROXY CARBOXYLIC ACIDS AND
SALTS THEREOF AS COMPLEXING
AGENTS FOR DYEING, BLEACHING OR
PERMANENTLY RESHAPING KERATIN
FIBRES

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:


Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
FRANCE	0350063	03/25/2003

In support of this claim, a certified copy of the original foreign application is filed herewith.

Dated: September 10, 2004

Respectfully submitted,

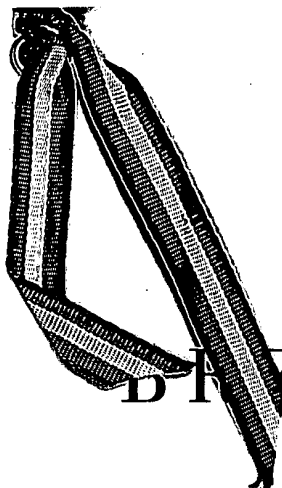
By 
Michael H. Teschner
Registration No.: 32,862
LERNER, DAVID, LITTENBERG,
KRUMHOLZ & MENTLIK, LLP
600 South Avenue West
Westfield, New Jersey 07090
(908) 654-5000
Attorney for Applicant

LD-451A

514148



THIS PAGE BLANK (USPTO)



CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 JAN. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: 25.03.2003 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: 035 0063 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: 75 DATE DE DÉPÔT: 25.03.2003	Gérard POULIN BREVALEX 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: SP 22421 FG	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		COMPOSITION OXYDANTE COMPRENANT DES ACIDES HYDROXYCARBOXYLIQUES ET LEURS SELS COMME AGENTS COMPLEXANTS POUR LA COLORATION, LA DECOLORATION OU LA DEFORMATION PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom		L'OREAL	
Rue		14, rue Royale	
Code postal et ville		75008 PARIS	
Pays		France	
Nationalité		France	
Forme juridique		Société anonyme	
5A MANDATAIRE			
Nom		POULIN	
Prénom		Gérard	
Qualité		CPI: 99 0200, Pas de pouvoir	
Cabinet ou Société		BREVALEX	
Rue		3, rue du Docteur Lancereaux	
Code postal et ville		75008 PARIS	
N° de téléphone		01 53 83 94 00	
N° de télécopie		01 45 63 83 33	
Courrier électronique		brevets.patents@brevaalex.com	
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages Détails
Texte du brevet		textebrevet.pdf	65 D 54, R 10, AB 1

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		714		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES				
	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	0.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	16.00	240.00
Total à acquitter	EURO			560.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevalet, G. Poulin

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet: X

Demande de CU:

DATE DE RECEPTION	25 mars 2003	
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0350063	Dépôt sur support CD:
Vos références pour ce dossier	SP 22421 FG	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	L'OREAL
Nombre de demandeur	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

COMPOSITION OXYDANTE COMPRENANT DES ACIDES HYDROXYCARBOXYLIQUES ET LEURS SELS
COMME AGENTS COMPLEXANTS POUR LA COLORATION, LA DECOLORATION OU LA DEFORMATION
PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES

DOCUMENTS ENVOYES

pkgheader.xml	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml
package-data.xml	Comment.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
Requetefr.PDF	indication-bio-deposit.xml	

EFFECTUE PAR

Effectué par:	G. Poulin
Date et heure de réception électronique:	25 mars 2003 16:05:50
Empreinte officielle du dépôt	AD:C2:87:3E:7B:17:3E:10:DF:3B:79:D6:F2:04:42:6D:A1:E5:73:07

/ PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersbourg
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 58 30

**COMPOSITION OXYDANTE COMPRENANT DES ACIDES
HYDROXYCARBOXYLIQUES ET LEURS SELS COMME AGENTS
COMPLEXANTS POUR LA COLORATION, LA DECOLORATION OU LA
DEFORMATION PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à une composition oxydante comprenant des acides hydroxycarboxyliques et de leurs sels en tant qu'agents complexants destinés à la coloration, la décoloration ou à la déformation permanente de fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines et plus spécialement de cheveux.

Elle se rapporte également à des procédés de coloration, de décoloration, de déformation permanente des fibres kératiniques, et des dispositifs ou "kits" de coloration, décoloration ou de déformation permanente de fibres kératiniques.

20

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Pour colorer les fibres kératiniques, tels que les cheveux humains, il est connu d'utiliser des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des précurseurs incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner

30

naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. On peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis parmi les 5 métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La coloration, engendrée par l'application sur les fibres à colorer de compositions tinctoriales 10 en présence de produits oxydants, peut avoir pour fonction de colorer des cheveux gris mais également de modifier la couleur de cheveux naturels ou teints. Dans ce dernier cas, il est nécessaire, en particulier lorsque la couleur désirée est de plusieurs tons en 15 dessous de la couleur initiale des cheveux à teindre, de procéder préalablement à la coloration, à une décoloration des cheveux à teindre.

Il existe aussi un besoin d'éclaircir donc de décolorer la chevelure sans pour autant vouloir la 20 colorer à nouveau.

Pour décolorer des fibres kératiniques, on utilise généralement deux types de compositions : des compositions dites oxydantes car elles renferment un ou plusieurs agents aptes à oxyder la mélanine des cheveux 25 et ainsi à la solubiliser pour en obtenir l'élimination totale ou partielle, et des compositions dites au contraire réductrices car elles contiennent un ou plusieurs agents réducteurs du type acide ascorbique ou thiols, ces dernières étant plus spécialement destinées 30 à la décoloration de cheveux ayant été antérieurement teints avec des pigments exogènes.

En ce qui concerne la déformation permanente, il est usuel d'appliquer sur la chevelure préalablement mise sous tension, par exemple à l'aide
5 de bigoudis si la déformation recherchée est une frisure, une composition contenant un ou plusieurs agents réducteurs de manière à induire l'ouverture des ponts disulfures formés par les résidus cystéine de la kératine des cheveux, puis, généralement après un
10 rinçage, de réoxyder la chevelure pour en fixer la déformation, par le biais de l'application d'une composition oxydante.

Concernant les compositions oxydantes nécessaires à la mise en œuvre de l'étape de fixation,
15 on fait le plus souvent appel, dans la pratique, à des compositions à base d'eau oxygénée, de bromate de sodium ou de persels comme le perborate de sodium.

Qu'elles soient destinées à la coloration, la décoloration ou à la déformation permanente, les
20 compositions oxydantes contiennent en principe un agent complexant destiné à complexer les cations métalliques susceptibles de se trouver à l'état de traces dans ces compositions, ainsi que ceux pouvant être présents sur les cheveux et provenant de l'air ambiant, de l'eau
25 avec laquelle ces derniers ont été lavés ou encore des shampoings ou autres produits capillaires avec lesquels ils ont été traités.

Il est, en effet, très important de neutraliser ces cations métalliques, dans la mesure où
30 ils sont susceptibles de catalyser les réactions d'oxydation des fibres capillaires et ce, de façon non

contrôlée, ce qui peut se traduire par des effets indésirables sévères tels qu'une cassure des cheveux ou une brûlure du cuir chevelu.

Actuellement, les agents complexants les plus couramment utilisés dans les compositions oxydantes pour la coloration, la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques sont l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) et ses dérivés comme l'acide diéthylènetriamine pentaacétique (DPTA), généralement dans des proportions pondérales de l'ordre de 0,1 à 1%.

Toutefois, dans le cadre de ses travaux, la Demanderesse a constaté que l'EDTA et ses dérivés présentent, dans ce type de compositions, des propriétés insuffisantes. Ces constatations, qui sont corroborées par les résultats obtenus par d'autres équipes de recherche, justifient de trouver de nouveaux agents complexants.

Un agent complexant destiné à entrer dans la constitution de compositions oxydantes pour la coloration, la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques, doit satisfaire à de nombreuses exigences. En effet, outre qu'il doit présenter un pouvoir complexant élevé vis-à-vis des métaux de manière à supprimer ou, à tout le moins, réduire le plus possible le risque d'une catalyse des réactions d'oxydation des fibres kératiniques par les traces métalliques susceptibles d'être présentes dans ces compositions et sur ces fibres, il doit être compatible, et notamment ne pas réagir, avec les autres constituants, et en particulier avec le ou les agents

oxydants. Il doit également être stable en solution, les compositions oxydantes étant, en effet, appliquées généralement sur les fibres kératiniques sous forme de solutions. Il doit aussi être d'une innocuité totale
5 pour ces fibres et pour la peau, et notamment être dénué de tout caractère allergène.

Il est, en outre, souhaitable, dans un souci de respect de l'environnement, qu'il soit biodégradable, et que son coût de production ou d'achat
10 autorise son utilisation dans des compositions destinées à être vendues, non seulement à des professionnels, mais également dans la distribution grand public.

Or, après de longues recherches menées sur
15 la question, la Demanderesse a découvert que, de manière surprenante, certains acides hydroxy-carboxyliques et leurs sels sont susceptibles de répondre à toutes ces exigences et de représenter, par conséquent, des agents complexants de choix dans des
20 compositions oxydantes pour la coloration, la décoloration et la déformation permanente de fibres kératiniques.

Et c'est cette découverte qui est à la base de l'invention.

25 **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

L'invention a, en premier lieu, pour objet une composition oxydante pour la coloration, la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques, comprenant au moins un agent oxydant et
30 au moins un composé répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- 5 • R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
 • X représente un atome d'hydrogène ou un cation
 monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin,
 d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de
 transition, d'une amine organique, ou un cation
10 ammonium.

Ainsi, les composés de formule (I) dans le cadre de l'invention correspondent à des acides hydroxycarboxyliques et aux carboxylates correspondants.

15 La formule (I) comprenant 4 groupes d'atomes $H-C-OH$ chiraux, il va de soi que cette formule englobe tous les énantiomères et tous les diastéréoisomères des composés susceptibles de répondre à cette formule.

20 Conformément à l'invention, le cation monovalent ou divalent est, de préférence, choisi dans le groupe constitué par les cations monovalents de métaux alcalins, les cations divalents de métaux alcalino-terreux, les cations divalents de métaux de
25 transition et les cations monovalents issus d'amines organiques ou d'ammonium.

A titre d'exemples de cations monovalents de métaux alcalins, on peut notamment citer le sodium (Na^+) et le potassium (K^+), tandis qu'à titre d'exemples
30 de cations divalents de métaux alcalino-terreux, on

peut notamment citer le calcium (Ca^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}).

Au sens de la présente invention, on entend par "métal de transition", un métal comportant une sous-couche d incomplète, plus particulièrement à l'état d'oxydation II, tel que le cobalt (Co^{2+}), le fer (Fe^{2+}), le manganèse (Mn^{2+}), le zinc (Zn^{2+}) et le cuivre (Cu^{2+}).

En ce qui concerne les cations monovalents issus d'amines organiques, on peut citer les cations d'amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou encore d'alcanolamine.

Lesdites amines présentent un ou plusieurs radicaux, identiques ou non, de type alkyle, linéaire ou ramifié en C1 à C20, comprenant éventuellement un hétéroatome comme l'oxygène.

Pour ce qui a trait aux cations d'ammonium quaternaires, ces derniers comprennent trois radicaux, identiques ou non, choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C1 à C20, comprenant éventuellement un hétéroatome comme l'oxygène.

Conformément à l'invention, le cation monovalent ou divalent est, de préférence, choisi dans le groupe constitué par les cations monovalents de métaux alcalins, les cations divalents de métaux alcalino-terreux et les cations divalents de métaux de transition.

Lorsque R représente un groupe CH_2OH , alors le ou les composés de formule (I) sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique

($C_6H_{12}O_7$), ses sels de métaux alcalins, ses sels de métaux alcalino-terreux, ses sels de métaux de transition, ses sels d'amines organiques, ses sels d'ammonium, et leurs mélanges comme, par exemple, des
 5 mélanges d'acide gluconique et de gluconate de sodium.

Plus particulièrement, le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, le gluconate de sodium ($C_6H_{11}O_7Na$), le gluconate de potassium ($C_6H_{11}O_7K$), le
 10 gluconate de calcium anhydre ($C_{12}H_{22}O_{14}Ca$), le gluconate de calcium monohydraté ($C_{12}H_{22}O_{14}Ca.H_2O$), le borogluconate de calcium ($C_{12}H_{22}O_{14}Ca.H_2O+H_5BO_5$), le gluconate de magnésium ($C_{12}H_{22}O_{14}Mg$), le gluconate de fer
 ($C_{12}H_{22}O_{14}Fe$), le gluconate de manganèse ($C_{12}H_{22}O_{14}Mn$), le
 15 gluconate de zinc ($C_{12}H_{22}O_{14}Zn$) et le gluconate de cuivre ($C_{12}H_{22}O_{14}Cu$).

Lorsque R représente un groupe CO_2X , alors le ou les composés de formule (I) sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué par l'acide mucique
 20 ($C_6H_{10}O_8$) - encore connu sous le nom d'acide galactarique -, l'acide glucarique ($C_6H_{10}O_8$), l'acide mannarique ($C_6H_{10}O_8$), leurs sels de métaux alcalins, leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de transition, leurs sels d'amines organiques,
 25 leurs sels d'ammonium, et leurs mélanges comme, par exemple, des mélanges d'acide mucique et de mucate de sodium ($C_6H_8O_8Na_2$).

De manière particulièrement préférée, le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi l'acide
 30 gluconique et l'acide mucique.

Encore plus préférentiellement, le composé de formule (I) est l'acide mucique.

De préférence, le ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 10% en poids et, 5 mieux encore, de 0,001 à 5% en poids du poids total de la composition oxydante.

Conformément à l'invention, la composition oxydante comprend un ou plusieurs agents oxydants, qui sont à la base de ses propriétés oxydantes et qui 10 peuvent être indifféremment choisis parmi tous les agents oxydants dont l'utilisation a déjà été proposée dans le domaine de la coloration, la décoloration et la déformation permanente de fibres kératiniques.

Parmi les oxydants classiquement utilisés, on peut 15 citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, percarbonates et persulfates, les peracides.

Dans tous les cas, le ou les agents 20 oxydants représentent, préférentiellement, de 0,1 à 30% en poids et, mieux encore, de 0,5 à 20% en poids du poids total de la composition oxydante.

De préférence, la composition oxydante comprend, en plus du ou des composés de formule (I) et 25 du ou des agents oxydants, un ou plusieurs constituants choisis parmi : (A) les polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, (B) les polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, (C) les 30 agents tensioactifs; (D) les agents d'ajustement de la

rhéologie autres que les polymères (B), (E) les agents d'ajustement du pH, et/ou (F) les solvants.

(A) les polymères conditionneurs cationiques ou
5 amphotères :

Au sens de la présente invention, on entend par "polymère conditionneur cationique", tout polymère qui comprend des groupes cationiques ou des groupes ionisables en groupes cationiques et qui permet
10 d'améliorer les propriétés cosmétiques des fibres kératiniques, en particulier le démêlage, la douceur, la brillance, le volume.

Les polymères conditionneurs cationiques ou amphotères convenables sont de manière avantageuse,
15 choisis parmi ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans les brevets et demandes de brevets EP 337 354, FR 2 270 846, FR 2 383 660, FR 2 598 611, FR 2 470 596, FR 2 519 863, FR 2 788 974,
20 FR 2 788 976.

Cependant, à titre d'exemples plus précis de polymères conditionneurs cationiques, on peut notamment citer les polymères cationiques comprenant au moins des groupements amine primaire, secondaire,
25 tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Ainsi, on peut citer :

30 (1) les copolymères d'acrylamide et de diméthyl-amino-éthyl méthacrylate quaternisé au sulfate

de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle (Hercofloc de Hercules) ; les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (Bina Quat P 100 de Ciba Geigy) ; le
5 copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (Reten de Hercules) ; les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non (gamme Gafquat d'ISP ; Copolymer 845, 958 et 937
10 d'ISP) ; les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone (Gaffix VC 713 d'ISP) ; les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine (Styleze CC 10 d'ISP) ; les copolymères
15 vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthyl-amino-propyle quaternisés (Gafquat HS 100 d'ISP) ;

(2) les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire tels que décrits dans FR 1 492 597. Ces polymères sont
20 également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium ;

(3) les dérivés de cellulose cationiques
25 tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans US 4,131,576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou
30 hydroxypropylcelluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de

méthacrylamido propyl-triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium ;

(4) les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3,589,578, 5 US 4,031,307, tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel, comme le chlorure notamment, de 2,3-époxypropyl triméthylammonium ;

10 (5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou 15 hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 2 162 025, FR 2 280 361 ;

(6) les polyaminoamides solubles dans l'eau 20 préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine, éventuellement réticulés, éventuellement alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. Ces polymères sont notamment décrits dans 25 FR 2 252 840 et FR 2 368 508 ;

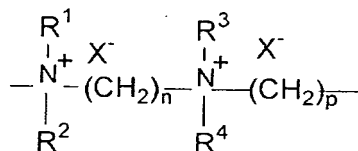
(7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalkylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On 30 peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialkylamino hydroxyalkyl dialkylène triamine dans

lesquels le radical alkyle est en C₁-C₄. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 1 583 363 ;

(8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés en C₃-C₈, puis avec l'épichlorhydrine. De tels polymères sont notamment décrits dans US 3,227,615, US 2,961,347 ;

(9) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium, sous forme d'homopolymères ou de copolymères, tels que décrits dans FR 2 080 759 et dans son certificat d'addition n°2 190 406 ;

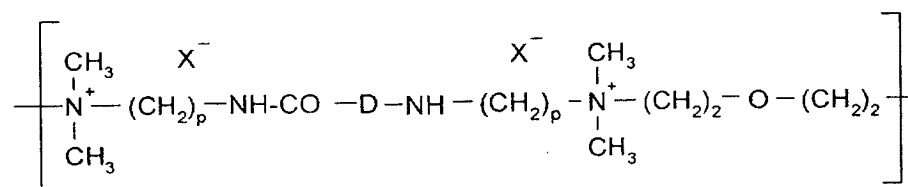
(10) les polymères de diammonium quaternaire tels que décrits dans FR 2 320 330, FR 2 270 846, FR 2 316 271, FR 2 336 434, FR 2 413 907, US 2,273,780, US 2,375,853, US 2,388,614, US 2,454,547, US 3,206,462, US 2,261,002, US 2,271,378, US 3,874,870, US 4,001,432, US 3,929,990, US 3,966,904, US 4,005,193, US 4,025,617, US 4,025,627, US 4,025,653, US 4,026,945, US 4,027,020; par exemple, on peut citer ceux comprenant les motifs récurrents suivants:



dans laquelle les radicaux R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou

hydroxyalkyle en C_1-C_4 , n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 et, X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

(11). les polymères de poly(ammonium quaternaire) constitués de motifs récurrents de formule :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r - \text{CO}-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X^- est un anion. De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans US 4,157,388, US 4,702,906, US 4,719,282, EP 122 324 ;

(12) les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole ;

(13) les polyamines du type polyéthylèneglycol (15) Tallow Polyamine (dénomination du dictionnaire CTFA) ;

(14) les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C_1-C_4) trialkyl(C_1-C_4)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement

utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50% en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale (Salcare® SC 92 de Ciba). On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyl oxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50% en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide (Salcare® SC 95, SC 96 de Ciba).

10 D'autres polymères conditionneurs cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneamines, en particulier des polyéthylèneamines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de 15 polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Le ou les polymères conditionneurs amphotères susceptibles d'être présents dans la composition oxydante peuvent, eux, notamment être 20 choisis parmi ceux comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs 25 groupements carboxyliques ou sulfoniques ; ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes ; ou encore K et M désignent une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine 30 primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un

groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ; ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements
5 carboxyliques a réagi avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères conditionneurs amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés, sont choisis parmi les
10 polymères suivants :

(1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide (méth)acrylique, l'acide
15 maléique, l'acide alpha-chloracrylique, ou encore un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement
20 les dialkyl-amino-alkyl-méthacrylate et acrylate, les dialkyl-amino-alkyl-méthacrylamide et acrylamide, comme décrits dans US 3,836,537. On peut citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamido propyl triméthyl ammonium (Polyquart KE 3033 de Cognis), le
25 copolymère acide acrylique/ chlorure de diméthyldiallyl ammonium (Merquat 280, 295, Plus 3330, de Nalco) ;

(2) les polymères comportant des motifs dérivant : a) d'au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylamides N-substitués par un radical alkyle,
30 notamment en C_2-C_{12} , b) d'au moins un monomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques

réactifs (par exemple acides (méth)acrylique, crotonique, itaconique, et les monoesters des acides ou anhydrides maléique, fumarique), et c) d'au moins un monomère basique tel que des esters à substituant amine

5 primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides (méth)acrylique, fumarique, maléique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthyl-amino-éthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

On utilise particulièrement les copolymères

10 octylacrylamide/acrylate/butylaminoéthyl méthacrylate (Amphomer ou Lovocryl 47 par la société National Starch) ;

(3) les polyaminoamides réticulés et partiellement ou totalement alcoylés, dérivant de

15 polyaminoamides de formule générale $-\text{CO}-\text{R}^5-\text{CO}-\text{Z}-$ dans laquelle R^5 est un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé ou non (par exemple les acides adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, itaconique), d'un acide

20 monocarboxylique insaturé (comme l'acide (méth)acrylique), d'un ester d'alcool en C_1-C_6 des acides précités ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un de ces acides avec une amine bis-primaire ou -secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-

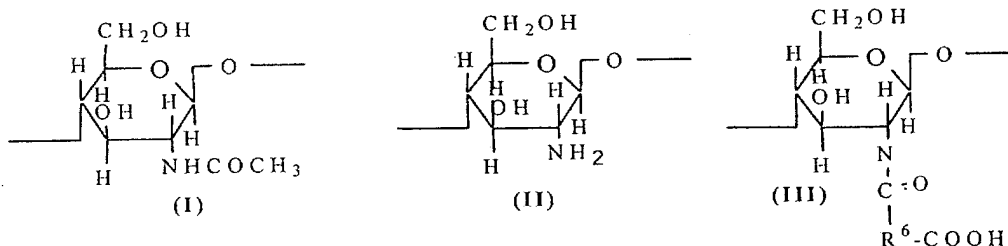
25 polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire. De préférence, Z représente entre 60 et 100 moles %, le radical $-\text{NH}-[(\text{CH}_2)_x-\text{NH}]_p-$ avec $x=2$ et $p=2$ ou 3, ou $x=3$ et $p=2$; ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène

30 triamine; entre 0 et 40 moles % le radical ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de

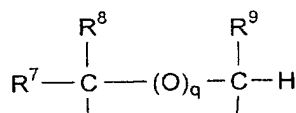
l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la
 pipérazine $-N[CH_2CH_2]_2N-$; entre 0 et 20 moles %, le
 radical $-NH-(CH_2)_6-NH-$ dérivant de l'hexaméthylène
 diamine. L'agent réticulant de ces polymères est un
 5 agent bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines,
 les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis
 insaturés, et alcoylés par action d'acide acrylique,
 d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de
 leurs sels de métaux alcalins ;

10 (4) les polymères comportant au moins des
 motifs zwitterioniques, comme par exemple le copolymère
 de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthyl
 carboxy-méthyl-ammonio-éthyle (Diaformer Z301,
 Sandoz) ;

15 (5) les polymères dérivés du chitosane
 comportant des motifs monomères répondant aux formules
 (I), (II), (III) suivantes :



avec (I) représentant de 0 à 30%, (II) de 5 à 50% et
 20 (III) de 30 à 90% dans lequel R^6 représente un radical
 de formule :

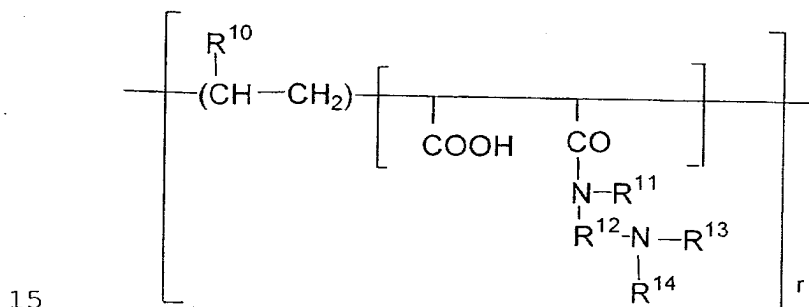


dans laquelle q désigne zéro ou 1 ; et si $q=0$, les R^7 ,
 R^8 , R^9 , identiques ou différents, représentent un
 25 hydrogène, un groupement méthyle, hydroxyle, acétoxy,

amino, mono- ou di-alkylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alkylthio éventuellement porteur d'un groupe amino, sulfonique ; ou si $q=1$, les R^7 , R^8 , R^9 , identiques ou différents, représentent un hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides ;

(6) les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane (Evalsan de Jan Dekker) ;

(7) les polymères tels que décrits dans FR 1 400 366 :



dans laquelle R^{10} est un hydrogène, CH_3O- , CH_3CH_2O- , phényle, R^{11} et R^{14} , identiques ou différents, représentent un hydrogène, un radical alkyle (méthyle, éthyle), R^{13} représente un radical alkyle (méthyle, éthyle) ou un radical de formule $-R^{12}-N(R^{14})_2$, R^{12} représentant $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone, r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000 ;

(8) les polymères amphotères du type
-D¹-X-D¹-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de
l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur
5 les composés comportant au moins un motif de formule
-D¹-X-D¹-X-D¹- où D¹ désigne un radical pipérazinyle et
X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou
différents désignent un radical bivalent qui est un
radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant
10 jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale
substituée ou non par des groupements hydroxyle et
pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène,
d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou
hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de
15 soufre étant présents sous forme de groupements éther,
thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine,
alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine,
oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide,
alcool, ester et/ou uréthane ;

20 b) les polymères de formule -D¹-X-D¹-X- où
D¹ désigne un radical pipérazinyle et X désigne le
symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la
signification indiquée ci-dessus et E' est un radical
bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou
25 ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la
chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs
radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes
d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne
alkyle interrompue éventuellement par un atome
30 d'oxygène et comportant obligatoirement une ou
plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs

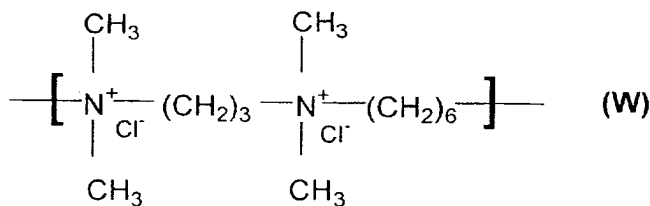
fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude ;

(9) les copolymères alkyl(C₁-C₅)-vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semi-amidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthyl-amino-propylamine ou par semi-estérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

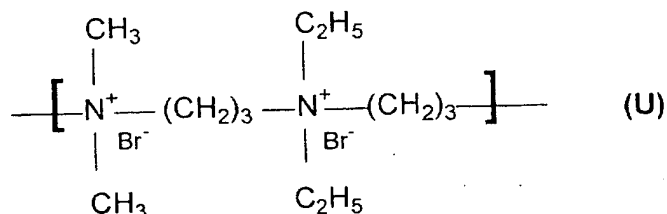
Parmi les polymères conditionneurs ou amphotères utilisables, on préfère notamment :

(i) parmi les cationiques :

- l'homopolymère de chlorure de diméthylldiallylammonium (Merquat 100 de Nalco);
- les copolymères de chlorure de diméthylldiallylammonium et d'acrylamide (Merquat 2200 de Nalco);
- les polymères de type poly(ammonium quaternaire) préparés et décrits dans FR 2 270 846, constitués de motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200;

- les polymères de type poly(ammonium quaternaire) de la famille (11) avec X^- désignant le chlore, et notamment ceux dont la masse moléculaire moyenne en poids est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000;

(ii) parmi les polymères amphotères :

- le copolymère chlorure de diméthyldiallylammonium/acide acrylique (80/20) (Merquat 280 de Nalco - dénomination CTFA : Polyquaternium 22) ;

- le copolymère chlorure de diméthyldiallylammonium/acide acrylique (95/5) (Merquat 295 de Nalco) ;

- le copolymère de chlorure de méthacrylamidopropyl trimonium, d'acide acrylique et d'acrylate d'éthyle (Merquat 2001 de Nalco - dénomination CTFA : Polyquaternium 47) ;

- le terpolymère acrylamide/chlorure de diméthyldiallyl ammonium/acide acrylique (Merquat Plus 3330 de Nalco - dénomination CTFA : Polyquaternium 39).

Lorsque la composition oxydante comprend un ou plusieurs polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, alors celui-ci ou ceux-ci représentent

généralement de 0,01 à 10% en poids et, mieux encore, de 0,05 à 5% du poids total de cette composition.

- (B) les polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe :

Plus particulièrement, la chaîne hydrophobe est une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en C₆-C₃₀,
comprenant éventuellement un ou plusieurs motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés).

Parmi les polymères amphiphiles cationiques comportant une chaîne hydrophobe, on peut trouver des polyuréthannes cationiques ou des copolymères cationiques comprenant des motifs vinyl lactame et en particulier vinylpyrrolidone.

De préférence, les polymères amphiphiles comportant une chaîne hydrophobe sont de nature non ionique ou anionique.

A titre d'exemples de polymères amphiphiles non ioniques à chaîne hydrophobe, on peut citer entre autres :

- (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, en C₆-C₃₀, comme les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe telle que définie auparavant, comme notamment Natrosol Plus Grade 330 CS (alkyles en C₁₆ - commercialisé par la société Aqualon) ; Bermocoll EHM 100 (commercialisé par la société Berol Nobel),

Amercell Polymer HM-1500 (hydroxyéthylcellulose modifiée par un groupement polyéthylène glycol (15) éther de nonylphénol - commercialisé par la société Amerchol) ;

5 (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe telle que définie, par exemple Jaguar XC-95/3 (chaîne alkyle en C_{14} - commercialisé par la société Rhodia Chimie) ; Esaflor HM 22 (chaîne alkyle en C_{22} - commercialisé par la société Lamberti) ; RE210-18
10 (chaîne alkyle en C_{14}) et RE205-1 (chaîne alkyle en C_{20}) commercialisés par la société Rhodia Chimie ;

(3) les copolymères de vinylpyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne hydrophobe telle que
15 définie auparavant comme par exemple Antaron ou Ganex V216 (copolymères vinylpyrrolidone / hexadécène) ; Antaron ou Ganex V220 (copolymères vinylpyrrolidone / eicosène), commercialisés par la société I.S.P ;

(4) les copolymères de (méth)acrylates
20 d'alkyles en C_1 - C_6 et de monomères amphiphiles comportant une chaîne hydrophobe ;

(5) les copolymères de (méth)acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne hydrophobe, tels que par exemple le
25 copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol / méthacrylate de lauryle ;

(6) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés Pure Thix commercialisés par la société
30 Süd-Chemie ;

(7) les polyéthers polyuréthannes, linéaires (structure à blocs), greffés ou en étoile, comportant dans leur chaîne, au moins une séquence hydrophile, généralement polyoxyéthylénée et pouvant
5 comprendre entre 50 et 1000 motifs oxyéthylène environ, et au moins une séquence hydrophobe, qui peut comprendre des groupements aliphatiques seuls, éventuellement combinés à des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques. De préférence, les
10 polyéthers polyuréthannes comportent au moins deux chaînes hydrophobes hydrocarbonées en C_6-C_{30} , séparées par une séquence hydrophile ; les chaînes hydrophobes pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes à l'une ou plusieurs des extrémités de la ou des
15 séquences hydrophiles.

Les polyéthers polyuréthannes comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, mais peuvent aussi comprendre des séquences hydrophiles liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons
20 chimiques.

Les polyéthers polyuréthannes sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci. 271, 380-389 (1993). A titre d'exemples de polyéthers
25 polyuréthannes, on peut citer Nuvis FX 1100 (désignation I.N.C.I. européenne et américaine "Stéareth-100/PEG-136/H.M.D.I. Copolymer" commercialisé par la société Servo Delden) ; Rheolate 205, 208, 204 ou 212 (commercialisés par la société Rheox) ; Elfacos
30 T210 (chaîne alkyle en $C_{12}-C_{14}$) Elfacos T212 (chaîne alkyle en C_{18}) commercialisés par la société Akzo.

Les polymères amphiphiles anioniques à chaîne hydrophobe, susceptibles d'être mis en œuvre comportent au moins à titre de chaîne hydrophobe, une
5 chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en C_8-C_{30} .

Plus particulièrement les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins une chaîne hydrophobe, réticulés ou non, comprennent au moins un
10 motif hydrophile dérivé d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une fonction acide carboxylique, ou une fonction acide sulfonique, libre ou partiellement ou totalement neutralisée, et au moins
15 un motif hydrophobe dérivé d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe, et éventuellement au moins un motif de réticulation dérivés d'un ou plusieurs monomères polyinsaturés.

Des polymères amphiphiles anioniques du type décrit ci-dessus sont décrits et préparés, par
20 exemple dans les brevets US 3,915,921 et US 4,509,949 (copolymères d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylates d'alkyles en $C_{10}-C_{30}$) ou dans le brevet EP 216 479 (copolymères d'acide (méth)acrylique et
25 d'éthers allyliques d'alcools gras).

Les polymères amphiphiles comportant au moins un groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et au moins une partie hydrophobe sont par exemple décrits dans
30 FR 00 16954 et FR 01 00328 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

On peut citer plus particulièrement parmi eux le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique (AMPS)/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude, le copolymère réticulé par du méthylène-bis-acrylamide constitué de 75% en poids de motifs AMPS
5 neutralisés par NH_3 et de 25% en poids de motifs acrylate de Genapol T-250, le copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 90% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 10% en poids de motifs méthacrylate de Genapol T-250, ou le copolymère
10 réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 80% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 20% en poids de motifs méthacrylate de Genapol T-250.

On peut citer à titre d'exemples de polymères préférés, Carbopol ETD-2020 (copolymère acide acrylique / méthacrylate d'alkyle en C_{10} - C_{30} , réticulé - commercialisé par la société Noveon) ; Carbopol 1382, Pemulen TR1, Pemulen TR2 (copolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C_{10} - C_{30} , réticulés -
15 commercialisés par la société Noveon) le copolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyéthyléné (55/35/10); le copolymère acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de
20 béhényle oxyéthyléné 25 OE (Aculyn 28 commercialisé par Rohm & Haas) et le copolymère réticulé acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/stéareth-10 allyl
25 éther.

Lorsque la composition oxydante comprend un ou polymères amphiphiles à chaîne hydrophobe, alors
30 celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,05 à

20 % en poids et, mieux encore, de 0,1 à 10 % du poids total de cette composition.

(C) les agents tensioactifs :

5 Le ou les agents tensioactifs susceptibles d'être présents dans la composition oxydante peuvent être indifféremment choisis parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et cationiques.

 Des agents tensioactifs anioniques, non
10 ioniques, amphotères ou cationiques convenant à la mise en œuvre de l'invention sont notamment les suivants :

• tensioactifs anioniques :

 A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques susceptibles d'être utilisés, seuls ou en
15 mélanges, on peut citer les sels, en particulier les sels alcalins (sels de sodium, sels de magnésium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools, ...) des composés suivants : alkylsulfates, alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates,
20 monoglycérides sulfates ; alkylsulfonates, alkyl-phosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; alkyl(C₆-C₂₄)sulfosuccinates, alkyl(C₆-C₂₄)éthersulfosuccinates, alkyl(C₆-C₂₄)amidesulfosuccinates, alkyl(C₆-C₂₄)sulfo-
25 acétates ; acyl(C₆-C₂₄)sarcosinates et acyl(C₆-C₂₄)glutamates.

 On peut aussi citer les esters d'alkyl(C₆-C₂₄)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylpolyglucoside citrates, les alkylpolyglucoside

tartrates, les alkylpolyglucoside sulfosuccinates et les alkylpolyglucoside sulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces composés comportant, de préférence, de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryle désignant, de préférence, un groupement phényle ou benzyle.

Sont également utilisables les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique et stéarique, des acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyllactylates dont le radical acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone ; les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ; les acides alkyl(C₆-C₂₄)éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄)amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupes oxydes d'alkylène et, plus spécialement oxydes d'éthylène, et leurs mélanges.

• tensioactifs non ioniques :

Les agents tensioactifs non ioniques sont des composés bien connus en eux-mêmes (voir, par exemple, le "Handbook of Surfactants", M.R. PORTER, Ed. Blackie & Son, Glasgow and London, 1991, 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique.

Ainsi, utilisés seuls ou en mélanges, ils peuvent notamment être choisis parmi les alcools, les α -diols, les alkylphénols polyéthoxylés et polypropoxylés ayant une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de

groupes oxydes d'éthylène ou oxydes de propylène pouvant être notamment de 2 à 50 ; les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools
5 gras, les amides gras polyéthoxylés ayant, de préférence, de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne de 1 à 5 et, plus spécialement, de 1,5 à 4, groupes glycérol ; les esters d'acide gras du sorbitan oxyéthylénés
10 comportant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol ; les alkylpolyglycosides ; les dérivés de N-alkyl glucamine et les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl(C₁₀-C₁₄) amines ou les
15 oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

• tensioactifs amphotères :

Les agents tensioactifs amphotères (ou zwitterioniques), dont la nature ne revêt pas de caractère critique dans le cadre de la présente
20 invention, peuvent notamment être choisis, seuls ou en mélanges, parmi les dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques dont le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe
25 anionique hydrosolubilisant, par exemple un carboxylate, un sulfonate, un sulfate, un phosphate ou un phosphonate.

On peut également citer les alkyl(C₈-C₂₀)bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C₈-C₂₀)amido-
30 alkyl(C₁-C₆)bétaïnes et les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₆)sulfobétaïnes.

Parmi les dérivés d'amines, on peut notamment citer les composés commercialisés par la société Rhodia Chimie sous la dénomination commerciale Miranol®, qui sont décrits dans US 2,528,378 et
5 US 2,781,354 et qui sont classés dans le Dictionnaire CTFA, 5^{ème} édition, 1993, sous les désignations anglo-saxonnes "disodium cocoamphodiacetate", "disodium lauroamphodiacetate", "disodium caprylamphodiacetate", "disodium capryloamphodiacetate", "disodium cocoamphodipropionate",
10 "disodium lauroamphodipropionate", "disodium caprylamphodipropionate", "disodium capryloamphodipropionate", "lauroamphodiproponic acid" et "cocoamphodipropionic acid".

• tensioactifs cationiques :

15 Comme agents tensioactifs cationiques aptes à être utilisés seuls ou en mélanges, on peut citer les sels d'amines grasses primaires, secondaires et tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures et les
20 bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialcylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkylammonium et d'alkylpyridinium ; les dérivés d'imidazoline et les oxydes d'amines à caractère cationique.

25 Lorsque la composition oxydante comprend un ou plusieurs agents tensioactifs, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,01 à 40% en poids et, mieux encore, de 0,1 à 30% du poids total de cette composition.

30

(D) les agents d'ajustement de la rhéologie autres que les polymères (B) :

Au sens de la présente invention, on entend par "agent d'ajustement de la rhéologie", tout composé
5 propre à conférer une viscosité à la composition oxydante telle que, une fois appliquée sur des fibres kératiniques, cette dernière ne coule pas et reste parfaitement localisée au point d'application.

Notons que ledit agent décrit ci-après est
10 dépourvu de chaîne hydrophobe, c'est-à-dire de chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en C_8-C_{30} , comprenant éventuellement un ou plusieurs motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés).

15 Le ou les agents d'ajustement de la rhéologie susceptibles d'être présents dans la composition oxydante sont des polymères d'origine naturelle ou les polymères synthétiques, et sont avantageusement choisis parmi ceux utilisés
20 classiquement dans le domaine cosmétique.

Comme exemples de polymères synthétiques, on peut citer, la polyvinylpyrrolidone, l'acide polyacrylique, le polyacrylamide, l'acide poly-2-acrylamidopropanesulfonique non réticulé (Simugel EG de
25 la société SEPPIC), l'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique réticulé, libre ou partiellement neutralisé par l'ammoniaque (Hostacerin AMPS de Clariant), des mélanges d'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique non réticulé avec
30 des éthers d'hydroxyalkylcellulose ou avec des poly(oxyde d'éthylène) tels que décrits dans le brevet



US 4,540,510 ; des mélanges d'acide
poly(méth)acrylamido-alkyl (C₁-C₄)-sulfonique, de
préférence réticulé, avec un copolymère réticulé de
l'anhydride maléique et d'un alkyl(C₁-C₅)vinyléther
5 (Hostacerin AMPS / Stabileze QM de la société ISF).

Les polymères épaississants d'origine
naturelle sont de préférence des polymères comportant
au moins un motif sucre, comme les gommes de guar non
10 ioniques, modifiées ou non par des groupements
hydroxyalkyle en C₁-C₆ ; les gommes de biopoly
saccharides d'origine microbienne telles que les gommes
de scléroglycane ou de xanthane ; les gommes issues
d'exudats végétaux telles que les gommes arabique,
15 ghatti, karaya, tragacanth, carraghénane, agar et
caroube ; les pectines ; les alginates ; les amidons ;
les hydroxyalkyl(C₁-C₆)celluloses et carboxyalkyl(C₁-
C₆)celluloses.

Notons que les termes "motif sucre"
20 désignent une portion monosaccharidique (c'est-à-dire
monosaccharide ou oside ou sucre simple), une portion
oligosaccharidique (chaînes courtes formées de
l'enchaînement d'unités monosaccharidiques,
éventuellement différentes) ou une portion
25 polysaccharidique [longues chaînes constituées d'unités
monosaccharidiques, éventuellement différentes, c'est-
à-dire polyholosides ou polyosides]. Les unités
saccharidiques peuvent être en outre substituées par
des radicaux alkyle, ou hydroxyalkyle, ou alcoxy, ou
30 acyloxy, ou carboxyle, les radicaux alkyle en C₁-C₄.

A titre d'exemples de gommes de guar non
ioniques non modifiées, on peut citer entre autres

Guargel D/15 (Noveon) ; Vidogum GH 175 (Unipeptine),
Meypro-Guar 50 et Jaguar C (Meyhall/Rhodia Chimie) ; et
à titre de gommes de guar non ioniques modifiées,
Jaguar HP8, HP60, HP120, DC 293, HP 105 (Meyhall/Rhodia
5 Chimie) ; Galactasol 4H4FD2 (Aqualon).

Les gommes de biopolysaccharides d'origine
microbienne, végétale sont bien connues de l'homme de
l'art et décrites notamment dans l'ouvrage de Robert L.
Davidson intitulé "Handbook of Water soluble gums and
10 resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

Parmi ces gommes, citons les scléroglycanes
comme notamment Actigum CS de Sanofi Bio Industries ;
Amigel de Alban Muller International, ainsi que les
scléroglycanes traités au glyoxal décrits dans
15 FR 2 633 940) ; les gommes xanthanes comme Keltrol,
Keltrol T, Keltrol Tf, Keltrol Bt, Keltrol Rd, Keltrol
Cg (Nutrasweet Kelco), Rhodicare S, Rhodicare H (Rhodia
Chimie) ; les dérivés d'amidon comme Primogel (Avebe) ;
les hydroxyéthylcelluloses telles que Cellosize QP3L,
20 QP4400H, QP30000H, HEC30000A, Polymer PCG10 (Amerchol),
Natrosol 250HHR, 250MR, 250M, 250HHXR, 250HHX, 250HR,
HX (Hercules), Tylose H1000 (Hoechst) ; les
hydroxypropylcelluloses comme Klucel EF, H, LHF, MF, G
(Aqualon) ; les carboxyméthylcelluloses comme Blanose
25 7M8/SF, raffinée 7M, 7LF, 7MF, 9M31F, 12M31XP, 12M31P,
9M31XF, 7H, 7M31, 7H3SXF (Aqualon), Aquasorb A500
(Hercules), Ambergum 1221 (Hercules), Cellogen HP810A,
HP6HS9 (Montello), Primellose (Avebe).

La composition peut, de plus, comprendre,
30 en remplacement ou en association avec au moins un
agent d'ajustement de la rhéologie, au moins un



alkylamide d'acide carboxylique en C₆-C₃₀, linéaire ou non, saturé ou non, et portant éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyles.

5 Par ailleurs, l'azote du groupement amide peut être mono- ou disubstitué. Il est de préférence monosubstitué.

L'amide peut comprendre 1 à 20 motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), de préférence, oxyéthylénés.

10 Lorsque la composition oxydante comprend un ou plusieurs agents d'ajustement de la rhéologie, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,05 à 20% en poids et, mieux encore, de 0,1 à 10 % du poids total de cette composition.

15

(E) les agents d'ajustement du pH :

Le pH de la composition oxydante peut être compris entre 1,5 et 12.

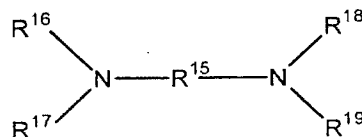
20 Toutefois, on préfère que ce pH soit compris entre 1,5 et 10 et, mieux encore, entre 1,5 et 7 dans le cas où la composition oxydante est destinée à la décoloration de fibres kératiniques, et qu'il soit compris entre 6 et 12 et, de préférence, entre 7 et 11 lorsque ladite composition est destinée à la
25 déformation permanente de fibres kératiniques.

De telles valeurs de pH peuvent être obtenues au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants.

30 A titre d'exemples d'agents acidifiants susceptibles d'être utilisés, on peut citer les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique,

l'acide phosphorique, l'acide orthophosphorique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide borique et les acides sulfoniques.

- 5 Les agents alcalinisants peuvent, eux, être notamment choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates alcalins ou d'ammonium, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines, les éthylène-diamines
 10 oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés répondant à la formule (XIX) suivante :



(XIX)

- 15 dans laquelle :

- R^{15} est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; tandis que
- R^{16} , R^{17} , R^{18} et R^{19} , qui sont identiques ou
 20 différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un radical hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

Lorsque la composition oxydante comprend un ou plusieurs agents acidifiants ou un ou plusieurs
 25 agents alcalinisants, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,01 à 30% en poids du poids total de cette composition.

(F) les solvants :

Les solvants susceptibles d'être présents dans la composition oxydante sont notamment l'eau et des mélanges composés d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, ce ou ces solvants organiques pouvant être en particulier des alcools tels que l'éthanol, l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'alcool phényl-éthylrique ou l'alcool cétylique, des polyols comme le propylèneglycol et le glycérol ; des éthers de glycols comme les éthers monométhylrique, monoéthylrique et monobutylrique d'éthylèneglycol, ainsi que des alkyl-éthers de glycols comme le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol.

Ce ou ses solvants organiques, lorsqu'ils sont présents dans la composition oxydante, représentent généralement de 0,5 à 20% en poids et, mieux encore, de 2 à 10% en poids du poids total de cette composition.

La composition oxydante peut encore comprendre, selon l'usage auquel elle est destinée et les propriétés particulières que l'on souhaite lui conférer en fonction de cet usage, un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les charges minérales ou organiques telles que la silice ou les argiles, les liants tels que la vinylpyrrolidone, les huiles ou les cires, les polyalkylèneglycols ou les dérivés de polyalkylèneglycols, les lubrifiants tels que les stéarates de polyols ou les stéarates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les agents antimousse, les silicones volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, et éventuellement modifiées,

notamment par des groupements amines, les agents colorants, les agents matifiants comme les oxydes de titane, les conservateurs, et/ou les parfums.

Chacun de ces adjuvants peut représenter,
5 lorsqu'il est présent dans la composition oxydante, jusqu'à 30% en poids du poids total de cette composition.

Conformément à l'invention, la composition oxydante est, de préférence, destinée à la coloration,
10 la décoloration ou à la déformation permanente de fibres kératiniques humaines et, plus spécialement, de cheveux.

La présente invention a également pour objet un procédé de décoloration ou de déformation
15 permanente de fibres kératiniques, comprenant successivement les étapes consistant à :

a) appliquer sur les fibres kératiniques une composition oxydante telle que définie précédemment ;

20 b) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la décoloration ou la déformation recherchée ;

c) rincer les fibres kératiniques pour en
25 éliminer la composition oxydante ;

d) laver éventuellement les fibres kératiniques une ou plusieurs fois, les rincer après chaque lavage et éventuellement, les sécher ;
ledit procédé comprenant de plus, avant l'étape a),
30 dans le cas d'une déformation permanente, les étapes consistant à :

i) appliquer sur les fibres kératiniques une composition réductrice, lesdites fibres kératiniques étant mis sous tension mécanique avant, pendant, ou après ladite application ;

5 ii) laisser reposer la composition réductrice sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la déformation recherchée ; et

 iii) rincer éventuellement les fibres
10 kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition réductrice.

 Lorsque ce procédé est un procédé de déformation permanente, la première étape de ce procédé consiste à appliquer sur les cheveux une composition réductrice. Cette application se fait mèche par mèche
15 ou globalement.

 La composition réductrice comprend au moins un agent réducteur, qui peut être en particulier choisi parmi l'acide thioglycolique, la cystéine, la cystéamine, le thioglycolate de glycérol, l'acide
20 thiolactique, ou les sels de l'acide thiolactique ou thioglycolique.

 L'habituelle étape de mise sous tension des cheveux sous une forme correspondant à la forme finale désirée pour ces derniers (boucles par exemple) peut
25 être mise en œuvre par tout moyen, mécanique notamment, approprié et connu en soi pour maintenir sous tension des cheveux, tels que par exemple rouleaux, bigoudis et analogues.

 Avant de procéder à l'étape (iii)
30 facultative de rinçage, il convient de manière classique, de laisser reposer pendant quelques minutes,

généralement entre 5 minutes et une heure, de préférence entre 10 et 30 minutes, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition réductrice, et ceci de façon à bien laisser le temps au réducteur
5 d'agir correctement sur les cheveux. Cette phase d'attente est effectuée de préférence à une température allant de 35°C à 45°C, en protégeant de préférence, également les cheveux par un bonnet.

Dans l'étape facultative de rinçage, les
10 cheveux imprégnés de la composition réductrice sont donc ensuite rincés soigneusement par une composition aqueuse.

Puis, après l'étape éventuelle de rinçage, on applique sur les cheveux la composition oxydante de
15 l'invention (étape a)), dans le but de fixer la nouvelle forme imposée aux cheveux.

Comme dans le cas de l'application de la composition réductrice, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition oxydante est ensuite, de
20 manière classique, laissée dans une phase de repos ou d'attente qui dure quelques minutes, généralement entre 3 et 30 minutes, de préférence entre 5 et 15 minutes.

Si la tension des cheveux est maintenue par des moyens extérieurs, on peut retirer de la chevelure
25 ces derniers (rouleaux, bigoudis et analogues) avant ou après l'étape de fixation.

Enfin, dans la dernière étape du procédé selon l'invention (étape c)), les cheveux imprégnés de la composition oxydante sont rincés soigneusement,
30 généralement à l'eau.

Lorsque le procédé est un procédé de décoloration de fibres kératiniques, ledit procédé comprend tel que défini précédemment, une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une
5 composition oxydante selon l'invention. Classiquement, une deuxième étape du procédé de décoloration selon l'invention est une étape de rinçage des fibres kératiniques.

10 La présente invention a également pour objet un procédé de coloration de fibres kératiniques comprenant successivement les étapes consistant à :

e) appliquer sur ces fibres une composition tinctoriale ;

15 f) révéler la couleur de ladite composition par application sur les fibres d'une composition oxydante telle que définie précédemment;

g) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant
20 pour obtenir la coloration recherchée ;

h) rincer les fibres kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition tinctoriale et la composition oxydante.

25 Selon une autre variante de l'invention, le procédé comprend successivement les étapes consistant à :

i) appliquer sur les fibres kératiniques une composition obtenue par mélange extemporané avant
30 application, d'une tinctoriale et d'une composition oxydante telle que définie auparavant ;

j) laisser reposer la composition sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration recherchée ;

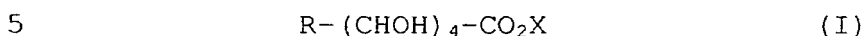
k) rincer les fibres kératiniques à l'eau
5 pour en éliminer la composition.

Selon une autre forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé de coloration peut comporter une étape préliminaire consistant à
10 mélanger, avant application sur les fibres kératiniques, une composition comprenant au moins un précurseur de colorant avec une composition oxydante selon l'invention, cette dernière permettant grâce à la présence d'un agent oxydant et à la présence d'un agent
15 complexant conforme à l'invention, la révélation du précurseur de colorant de la première composition; ladite composition résultante étant ensuite appliquée sur les fibres kératiniques.

Quel que soit le mode de réalisation de ce
20 procédé de coloration, le temps nécessaire à la révélation s'échelonne généralement entre 3 et 60 minutes, plus précisément entre 5 et 40 minutes, le temps de repos après application des compositions sur les fibres kératiniques s'échelonnant de 5 minutes à
25 une heure, de préférence de 10 à 30 minutes.

Un autre objet de la présente invention est un dispositif ou « kit » pour la coloration de fibres kératiniques, comprenant au moins deux compositions A et B destinées à être mélangées ensemble pour obtenir
30 une composition colorante prête à l'emploi, la composition A étant la composition oxydante et la

composition B étant une composition comprenant au moins un colorant, ledit dispositif étant caractérisé en ce que la composition A contient au moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :

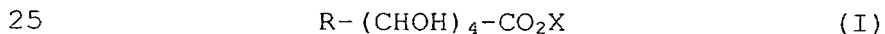


dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
 - X représente un atome d'hydrogène ou un cation
- 10 monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.

15 L'invention a également pour objet un dispositif ou « kit » pour la décoloration de fibres kératiniques, comprenant d'une part, au moins deux compositions C et D destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une composition oxydante prête à l'emploi,

20 ledit dispositif étant caractérisé en ce l'une au moins des compositions C et D contient un ou plusieurs agents oxydants et l'une au moins contient un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
 - X représente un atome d'hydrogène ou un cation
- 30 monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de

transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.

Enfin, l'invention a pour objet un dispositif ou « kit » pour la déformation permanente
5 des fibres kératiniques, au moins deux compositions E et F ; la composition E étant une composition oxydante et la composition F étant une composition réductrice, ledit dispositif étant caractérisé en ce que la
10 composition E contient un ou plusieurs agents oxydants, et au moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- 15 • R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
 • X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation
20 ammonium.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment, ou d'un procédé tel que défini précédemment ou d'un dispositif tel que défini
25 précédemment pour la coloration, la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques humaines et, plus spécialement, des cheveux.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui
30 ressortiront du complément de la description qui suit, qui se réfère à des exemples de réalisation de

composition réductrices pour la coloration, la décoloration, et pour la déformation permanente de fibres kératiniques.

5 Il va de soi que ces exemples sont donnés à titre illustratif et en aucun cas limitatif de l'objet de l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1.

10 On a préparé trois compositions oxydantes à base d'eau oxygénée prêtes à l'emploi - respectivement A, B et C - pour la coloration, la décoloration et la déformation permanente de fibres kératiniques. Leur composition qualitative et quantitative est présentée dans le tableau I ci-après, dans lequel les quantités
15 des différents constituants sont exprimées en grammes.

TABLEAU I

Constituants	Composition A	Composition B	Composition C
Alcool cétylique	3	3	3
Lauryl sulfate de sodium	0,5	0,5	0,5
Alcool oléique polyglycolé (2 moles)	0,45	0,45	0,45
Alcool oléique polyglycérolé (4 moles)	0,35	0,35	0,35
Siméthicone	0,045	0,045	0,045
Acide mucique*	-	0,02	0,03
Acide gluconique**	0,1	-	-
Pyrophosphate tétrasodique, 10H ₂ O	0,02	0,02	0,04
Salicylate de sodium	-	-	0,035
Stannate de sodium	0,04	0,04	-
Eau oxygénée à 50%	12	24	18
Acide phosphorique à 85% en solution aqueuse	q.s.p pH=2	q.s.p pH=2	q.s.p pH=2
Eau	q.s.p 100 g	q.s.p 100 g	q.s.p 100 g

* Muciliane - Société SOLIANCE

5 ** Gluconal® GA-50-SG - Société AKZO NOBEL

EXEMPLE 2

On a préparé, dans cet exemple, deux compositions -respectivement D et E- destinées à un usage pour la décoloration, ces compositions étant toutes deux des compositions anhydres, sous forme

10

pulvérulente, comprenant un agent complexant conforme à l'invention.

Le tableau II représente les compositions qualitatives et quantitatives de ces compositions, les quantités étant exprimées en pourcentage massique.

TABLEAU II

Constituants	Composition D	Composition E
Persulfate de potassium	39,5	46
Persulfate de sodium	30	15
Disilicate de sodium	-	15
Métasilicate de sodium	14	4
Chlorure d'ammonium	6	4
Urée	-	4,5
Acide mucique*	1	0,8
Copolymère hexaméthyl diisocyanate/poly éthylèneglycol à terminaison α et ω stéaryl polyoxyéthylène**	0,5	-
Copolymère acide acrylique/méthacrylate d'alkyl (C10/C30) réticulé***	-	1
Carboxyméthyl amidon de pomme de terre/sel de sodium faiblement réticulé	-	2
Gomme de Guar	2	1,5
Colorant (ultramarine)	0,5	-
Oxyde de titane	0,5	1
Lauryl sulfate de sodium	2	2

Stéarate de calcium	1	1
Silice pyrogénée à caractère hydrophile	3	0,2
Polydécène hydrogéné****	-	2

* Mucilance - Société SOLIANCE

**SER-AD FX 1100-Société SERVO DELDEN ;

***CARBOPOL ETD 2020-Société NOVEON ;

5 ****SILKFLO 366 NF POLYDECECE-Société AMOCO CHEMICAL

10 La composition de décoloration D (40g) est mélangée avec la composition oxydante à base d'eau oxygénée A (80 g). On applique le mélange décolorant prêt à l'emploi ainsi obtenu 45 minutes sous casque sur cheveux naturels foncés, puis on rince abondamment à l'eau. A l'issue de ces opérations, on obtient une décoloration puissante et homogène.

15 La composition de décoloration E (40g) est mélangée avec la composition oxydante à base d'eau oxygénée C (60g). On applique le mélange décolorant prêt à l'emploi ainsi obtenu 30 minutes sous casque sur cheveux naturels foncés, puis on rince abondamment à l'eau. A l'issue de ces opérations, on obtient une
20 décoloration puissante et homogène, avec des cheveux doux et brillants et faciles à démêler.

EXEMPLE 3.

25

On a préparé, dans cet exemple, deux compositions -respectivement F et G- destinées à un

usage pour la décoloration, ces compositions étant toutes deux des compositions anhydres, sous forme de pâte, comprenant un agent complexant conforme à l'invention.

- 5 Le tableau III représente les compositions qualitatives et quantitatives de ces compositions, les quantités étant exprimées en pourcentage massique.

TABLEAU III

Constituants	Composition F	Composition G
Persulfate de potassium	35,8	35,6
Persulfate de sodium	6	6
Disilicate de sodium	15	15
Métasilicate de sodium	3	3
Chlorure d'ammonium	4,2	4,2
Acide mucique*	1	1
Copolymère hexaméthyl diisocyanate/polyéthylène glycol à terminaison α et ω stéaryl polyoxyéthylène**	2	0,5
Copolymère acide acrylique/méthacrylate d'alkyl (C10/C30) réticulé***	-	0,5
Carboxyméthyl amidon de pomme de terre/sel de sodium faiblement réticulé	2	1
Gomme de Guar	-	2
Colorant (ultramarine)	0,5	0,5

Oxyde de titane	1	1
Lauryl sulfate de sodium	3,5	3,5
Stéarate de calcium	2	2
Silice pyrogénée à caractère hydrophile	0,5	0,5
Palmitate d'isopropyle	22,5	-
Cire d'abeille	1	-
Polydécène hydrogéné****	-	23
Silice pyrogénée à caractère hydrophobe	-	0,7

* Muciliance - Société SOLIANCE

**SER-AD FX 1100-Société SERVO DELDEN ;

***CARBOPOL ETD 2020-Société NOVEON ;

5 ****SILKFLO 366 NF POLYDECECE-Société AMOCO CHEMICAL

La composition de décoloration F (40g) est mélangée avec la composition oxydante à base d'eau oxygénée A (80 g). On applique le mélange décolorant prêt à l'emploi ainsi obtenu 45 minutes sous casque sur cheveux naturels foncés, puis on rince abondamment à l'eau. A l'issue de ces opérations, on obtient une décoloration puissante et homogène.

15 La composition de décoloration G (40g) est mélangée avec la composition oxydante à base d'eau oxygénée C (60g). On applique le mélange décolorant prêt à l'emploi ainsi obtenu 25 minutes sous casque sur cheveux naturels foncés, puis on rince abondamment à l'eau. A l'issue de ces opérations, on obtient une

décoloration puissante et homogène, avec des cheveux doux et brillants et faciles à démêler.

EXEMPLE 4.

5

Dans cet exemple, dans un premier temps, on prépare une composition réductrice.

Le tableau IV représente les compositions qualitatives et quantitatives de ces compositions, les
10 quantités étant exprimées en pourcentage massique.

TABLEAU IV

Constituants	Composition H
Acide thioglycolique	9,2
Arginine	15
Ammoniaque à 20%	1,86
Carbonate d'ammonium	4,5
Cocoylamidopropylbétaine/mo molaurate de glycérol (25/5) en solution aqueuse à 30%	1,3
Peptisant	0,8
Alcool isostéarylique	12
Agent complexant	0,4
Parfum	0,4
Eau	q.s.p 100g

15

La composition H est appliquée sur une mèche de cheveux humides, préalablement enroulée sur un bigoudi de 9 mm de diamètre, le temps de pose étant de 10 minutes. Puis, on rince les mèches ainsi traitées abondamment à l'eau.

20

Dans un deuxième temps, on prépare une composition oxydante, dite composition I.

Le tableau V représente la composition qualitative et quantitative, les quantités étant exprimées en pourcentage massique.

TABLEAU V

Constituants	Composition I
Alcool cétylique	3
Lauryl sulfate de sodium	0,5
Alcool oléique polyglycérolé (2 moles)	0,45
Alcool oléique polyglycérolé (4 moles)	0,35
Siméthicone	0,045
Acide mucique*	0,03
Pyrophosphate tétrasodique, 10H ₂ O	0,02
Salicylate de sodium	-
Stannate de sodium, 6H ₂ O	0,04
Eau oxygénée à 50%	5,4
Acide phosphorique à 85% en solution aqueuse	q.s.p pH=2
Eau	q.s.p 100g

5

* Mucilance - Société SOLIANCE

La composition I est appliquée sur les
10 mèches précédemment traités par la composition
réductrice H, par application de ladite composition S
pendant un temps de pose de 10 minutes. Ensuite, les
mèches sont rincées abondamment à l'eau. Enfin, les

cheveux sont déroulés du bigoudi, puis séchés. La mèche ainsi traitée est ondulée.

EXEMPLE 5.

5

Dans cet exemple, dans un premier temps, on prépare une composition tinctoriale J.

Le tableau VI représente les compositions qualitatives et quantitatives de cette composition, les quantités
10 étant exprimées en pourcentage massique.

TABLEAU VI.

Constituants	Composition J
Paraphénylènediamine	0,108
2-méthyl-5-amino-phénol	0,123
Ethanol	20
Alcool benzylique	2
Alkyl (C8/C10) polyglucoside en solution aqueuse à 60%*	3,6
Polyéthylèneglycol à 8 moles d'oxyde d'éthylène	3
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	3
Séquestrant	0,227
Ammoniaque à 20%	0,48
Eau	6,8

On prépare dans un deuxième temps la composition oxydante K.

15

La tableau VII représente la composition qualitative et quantitative, les quantités étant exprimées en pourcentage massique.

TABLEAU VII

Constituants	Composition A
Alcool cétylique	3
Lauryl sulfate de sodium	0,5
Alcool oléique polyglycolé (2 moles)	0,45
Alcool oléique polyglycérolé (4 moles)	0,35
Siméthicone	0,045
Acide mucique*	-
Acide gluconique**	0,1
Pyrophosphate tétrasodique, 10H ₂ O	0,02
Salicylate de sodium	-
Stannate de sodium	0,04
Eau oxygénée à 50%	24
Acide phosphorique à 85% en solution aqueuse	q.s.p pH=2
Eau	q.s.p 100 g

* Muciliane - Société SOLIANCE

**Gluconal® GA-50-SG - Société AKZO NOBEL

5 La composition tinctoriale J est mélangée avec la composition oxydante à base d'eau oxygénée K, en poids égale.

10 La composition résultante est appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs, puis les cheveux ainsi traités sont rincés abondamment, lavés avec un shampoing standard, rincés à nouveau puis séchés.

15 On obtient, à l'issue de ces opérations, des cheveux avec une nuance rouge-violacée, chromatique et résistante à plusieurs shampoings.

REVENDICATIONS

1. Composition oxydante pour la coloration, la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques, comprenant au moins un agent oxydant et
5 au moins un composé répondant à la formule générale (I) suivante :



10 dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de
15 transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le cation métallique monovalent ou
20 divalent est choisi dans le groupe constitué par les cations monovalents de métaux alcalins, les cations divalents de métaux alcalino-terreux, les cations divalents de métaux de transition et les cations monovalents issus d'amines organiques ou d'ammonium.

25

3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, ses sels de métaux alcalins, ses
30 sels de métaux alcalino-terreux, ses sels de métaux de

transition, ses sels d'amines organiques, ses sels d'ammonium, et leurs mélanges.

4. Composition selon l'une des
5 revendications 1 à 3, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, le gluconate de sodium, le gluconate de potassium, le gluconate de calcium anhydre, le gluconate de calcium monohydraté, le
10 borogluconate de calcium, le gluconate de magnésium, le gluconate de fer, le gluconate de manganèse, le gluconate de zinc et le gluconate de cuivre.

5. Composition selon la revendication 1 ou
15 la revendication 2, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide mucique, l'acide glucarique, l'acide mannarique, leurs sels de métaux alcalins, leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de
20 transition, leurs sels d'amines organiques, leurs sels d'ammonium, et leurs mélanges.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les
25 composés de formule (I) sont choisis parmi l'acide gluconique et l'acide mucique.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les
30 composés de formule (I) représentent de 0,001 à 10% en poids du poids total de la composition oxydante.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 5% en poids du poids total de la composition oxydante.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition oxydante comprend un ou plusieurs agents oxydants choisis dans le groupe constitué par le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, percarbonates et persulfates, les peracides.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les agents oxydants représentent de 0,1 à 30% en poids du poids total de la composition oxydante.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les agents oxydants représentent de 0,5 à 20% en poids du poids total de la composition oxydante.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, dans des proportions de 0,01 à 10% en poids et, de préférence, de 0,05 à 5% en poids du poids total de ladite composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, dans des proportions de 0,05 à 20 % en poids et, de préférence, de 0,1 à 10 % en poids du poids total de ladite composition.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs agents tensioactifs, dans des proportions de 0,01 à 40% en poids et, de préférence, de 0,1 à 30% en poids du poids total de ladite composition.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs agents d'ajustement de la rhéologie différents des polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, dans des proportions de 0,05 à 20 % en poids et, de préférence, de 0,1 à 10 % en poids du poids total de ladite composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs agents acidifiants ou alcalinisants, dans des proportions de 0,01 à 30% en poids du poids total de ladite composition.

30

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs solvants choisis dans le groupe constitué par l'eau et les mélanges composés d'eau et d'un ou
5 plusieurs solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, ce ou ces solvants représentant de 0,5 à 20% en poids et, de préférence, de 2 à 10% en poids du poids total de ladite composition.

10 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs adjuvants choisis dans le groupe constitué par les charges minérales ou organiques, les liants, les lubrifiants, les agents antimousse, les silicones,
15 les agents colorants, les agents matifiants, les conservateurs et les parfums.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition étant
20 destinée à la décoloration ou à la déformation permanente de fibres kératiniques humaines et, de préférence, de cheveux.

20. Procédé de décoloration ou de
25 déformation permanente de fibres kératiniques, comprenant successivement les étapes consistant à :

a) appliquer sur les fibres kératiniques une composition oxydante telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19;

30 b) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant

pour obtenir la décoloration ou la déformation recherchée ;

c) rincer les fibres kératiniques pour en éliminer la composition oxydante ;

5 d) laver éventuellement les fibres kératiniques une ou plusieurs fois, les rincer après chaque lavage et éventuellement, les sécher ;
ledit procédé comprenant de plus, avant l'étape a), dans le cas d'une déformation permanente, les étapes
10 consistant à :

i) appliquer sur les fibres kératiniques une composition réductrice, lesdites fibres kératiniques étant mis sous tension mécanique avant, pendant, ou après ladite application ;

15 ii) laisser reposer la composition réductrice sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation de la déformation recherchée ; et

iii) rincer éventuellement les fibres
20 kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition réductrice.

21. Procédé de coloration de fibres kératiniques comprenant successivement les étapes
25 consistant à :

e) appliquer sur ces fibres une composition tinctoriale ;

f) révéler la couleur de ladite composition par application sur les fibres d'une composition
30 oxydante telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19;

g) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration recherchée ;

5 h) rincer les fibres kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition tinctoriale et la composition oxydante.

22. Procédé de coloration de fibres kératiniques comprenant successivement les étapes
10 consistant à :

i) appliquer sur ces fibres une composition obtenue par mélange extemporané avant application, d'une tinctoriale et d'une composition oxydante telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1
15 à 19;

j) laisser reposer la composition sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration recherchée ;

20 k) rincer les fibres kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition.

23. Dispositif ou « kit » pour la coloration de fibres kératiniques, comprenant au moins deux compositions A et B destinées à être mélangées
25 ensemble pour obtenir une composition colorante prête à l'emploi, la composition A étant la composition oxydante et la composition B étant une composition comprenant au moins un colorant, ledit dispositif étant caractérisé en ce que la composition A contient au
30 moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
- 5 • X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.

10

24. Dispositif ou « kit » pour la décoloration de fibres kératiniques, comprenant d'une part, au moins deux compositions C et D destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une composition oxydante prête à l'emploi, ledit dispositif étant caractérisé en ce l'une au moins des compositions C et D contient un ou plusieurs agents oxydants et l'une au moins contient un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :

20



dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
- 25 • X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.

30

25. Dispositif ou « kit » pour la déformation permanente des fibres kératiniques, au moins deux compositions E et F ; la composition E étant une composition oxydante et la composition F une composition réductrice, ledit dispositif étant caractérisé en ce que la composition E contient un ou plusieurs agents oxydants et au moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.

26. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, ou d'un procédé tel que défini dans l'une des revendications 20 à 22, ou d'un dispositif tel que défini dans la revendication 23, la revendication 24 et la revendication 25 pour la coloration, la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques humaines et, plus spécialement, des cheveux.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		SP 22421/FG
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03.50063 DU 25.03.2003
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION OXYDANTE COMPRENANT DES ACIDES HYDROXYCARBOXYLIQUES ET LEURS SELS COMME AGENTS COMPLEXANTS POUR LA COLORATION, LA DECOLORATION OU LA DEFORMATION PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'OREAL 14 rue Royale 75008 PARIS		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	LEGRAND
	Prénoms	Frédéric
Adresse	Rue	3 Avenue du Chateau du Loir
	Code postal et ville	9 2 4 0 0 COURBEVOIE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	MILLEQUANT
	Prénoms	Jean-Marie
Adresse	Rue	114 rue Garibaldi
	Code postal et ville	9 4 1 0 0 SAINT MAUR DES FOSSES
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 14 OCTOBRE 2003 J.C. ILGART CPI 97 0201		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RECEIVED
APR 12 2004
LDLK&M

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)